

## L'AQUARIUM RÉCIFAL (10 points) - CORRECTION

Depuis décembre 2019, le Parc Zoologique de Paris accueille un requin bambou. Il vit dans un aquarium qui cherche à reproduire l'environnement naturel de cette espèce.



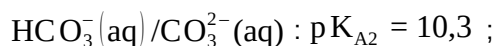
Cet aquarium, dit récifal, est un bac marin destiné à héberger un écosystème très riche : coraux, crustacés et nombreux poissons tous originaires des eaux peu profondes des côtes de Madagascar. Cet écosystème est complexe et fragile. Plusieurs paramètres sont à contrôler pour maintenir l'équilibre du milieu et assurer le bien-être des différentes espèces vivantes qui y cohabitent.

Aquarium récifal MHN- F.-G.  
Grandin

Le but de cet exercice est d'étudier l'influence de certains de ces paramètres, pH et salinité, ainsi que des méthodes de traitement de l'eau.

### Données à 25 °C :

- couples acide/base associés au dioxyde de carbone dissous (C O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> O)(aq) :



- masse molaire atomique de l'ion chlorure :  $M(Cl^-) = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- conductivités molaires ioniques :

Ion	A g <sup>+</sup>	N O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	N a <sup>+</sup>	C l <sup>-</sup>
(mS · m <sup>2</sup> · mol <sup>-1</sup> )	6,19	7,14	5,01	7,63

- numéros atomiques et électronégativités :

	Hydrogène	Carbone	Oxygène
Z (numéro atomique)	1	6	8
(électronégativité)	2,20	2,55	3,44

### 1. Régulation de l'acidité

Dans un aquarium, le pH de l'eau est une grandeur à surveiller. Sa valeur doit rester proche d'une valeur optimale qui dépend des espèces vivantes présentes. Pour l'aquarium récifal, le pH optimal vaut 8,1.

En journée, la photosynthèse végétale augmente naturellement le pH, qui diminue ensuite pendant la nuit. Les différentes espèces vivantes de l'aquarium peuvent s'acclimater à des variations de la valeur du pH si elles restent faibles.

**1.1.** Indiquer ce qui peut être mis en œuvre si la valeur du pH devient trop élevée dans l'aquarium.

**(0,5 pt) Pour faire baisser le pH, il faut introduire une espèce acide. On peut par exemple faire buller du dioxyde de carbone gazeux dans l'eau de l'aquarium.**

On peut considérer que l'eau de l'aquarium se comporte comme une solution tampon.

**1.2.** Citer les propriétés d'une solution tampon. Justifier l'utilisation d'une telle solution dans l'aquarium récifal.

**(0,5 pt) Une solution tampon possède un pH qui varie peu par ajout modéré d'acide ou de base, ou par dilution. Dans l'aquarium récifal, l'utilisation d'une solution tampon aurait l'intérêt de limiter les variations de pH.**

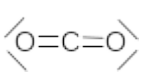
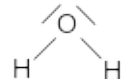
Un diffuseur permet de réguler précisément la valeur du pH de l'aquarium en injectant au besoin du dioxyde de carbone à l'état gazeux dans l'aquarium.



Le dioxyde de carbone,  $\text{CO}_2(\text{g})$ , se dissout faiblement dans l'eau de l'aquarium. Il devient du dioxyde de carbone dissous  $\text{CO}_2(\text{aq})$  qui peut se dissocier partiellement en ions hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$  et en ions carbonate  $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ .

Diffuseur de  $\text{CO}_2$   
(<http://www.aquarium-aquariophilie.com>)

Le schéma de Lewis de la molécule de dioxyde de carbone et celui de la molécule d'eau sont donnés ci-dessous.

Molécule		
Structure spatiale	linéaire	coudée

**1.3.** En s'appuyant notamment sur les électronégativités des atomes, justifier la faible solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau.

**(0,5 pt)**  $O > C$ , ainsi les liaisons  $C=O$  sont polarisées. L'atome de carbone est porteur de charges partielles positives et les atomes d'oxygène de charges partielles négatives. Cependant au regard de la géométrie linéaire de la molécule de  $CO_2$ , le centre géométriques des charges partielles positives est confondu avec le centre des charges partielles négatives, la molécule n'est pas polaire.

Or l'eau est un solvant polaire, en raison de sa géométrie coudée et des liaisons O-H polarisées.

Une molécule apolaire se dissout mal dans un solvant polaire.

**1.4.** Indiquer, parmi les espèces acido-basiques associées au dioxyde de carbone dissous, celles qui sont des acides de Brönsted et celles qui sont des bases de Brönsted.

**(0,5 pt)** On a les couples acide/base suivants

$(CO_2, H_2O)(aq) / HCO_3^-(aq)$  où  $CO_2, H_2O(aq)$  est un acide et  $HCO_3^-$  est la base

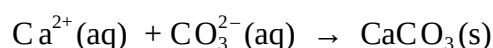
$HCO_3^-(aq) / CO_3^{2-}(aq)$  où  $HCO_3^-(aq)$  est un acide.

**1.5.** En précisant la démarche suivie, indiquer, parmi les espèces acido-basiques associées au dioxyde de carbone dissous, celle(s) qui prédomine(nt) dans l'aquarium récifal.

**(0,5 pt)** Le pH de l'aquarium vaut 8,1 et est donc compris entre  $pK_{A1}$  et  $pK_{A2}$ .

Ainsi  $HCO_3^-(aq)$  est l'espèce qui prédomine dans l'aquarium.

Le squelette et la coquille des coraux sont constitués de calcaire, c'est-à-dire de carbonate de calcium  $CaCO_3(s)$ , qui se forme suivant une transformation modélisée par l'équation de réaction suivante :



**1.6.** Expliquer pourquoi l'utilisation d'un diffuseur de  $CO_2$  dans l'aquarium peut freiner la formation du squelette et de la coquille des coraux.

**(0,5 pt)** L'apport de  $CO_2, H_2O(aq)$  conduit à la transformation  $CO_2, H_2O(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$ .

La formation de  $H_3O^+$  acidifie l'eau de l'aquarium, or plus le pH diminue et moins les ions  $CO_3^{2-}$  sont présents en solution.

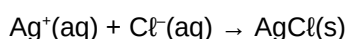
## 2. Contrôle de la salinité

Dans un aquarium, on trouve notamment des ions chlorure  $\text{Cl}^-(\text{aq})$  ainsi que des cations comme les ions sodium  $\text{Na}^+(\text{aq})$ .

La salinité de l'eau d'un aquarium est assimilée à la concentration en masse en ion chlorure  $\text{Cl}^-(\text{aq})$ . Celle de l'aquarium récifal doit être comprise entre 19,3 et 19,6  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Pour contrôler la salinité de l'eau de l'aquarium étudié, on se propose de réaliser le titrage des ions chlorure. Pour cela, on prélève de l'eau de l'aquarium que l'on dilue d'un facteur 10, puis on titre 10,0 mL de cette solution à laquelle on a ajouté 200 mL d'eau distillée, par une solution de nitrate d'argent ( $\text{Ag}^+(\text{aq})$  ;  $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ ) de concentration égale à  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Le titrage est suivi par conductimétrie. L'équation de la réaction support du titrage est :



On obtient la courbe de suivi du titrage de la figure 1.

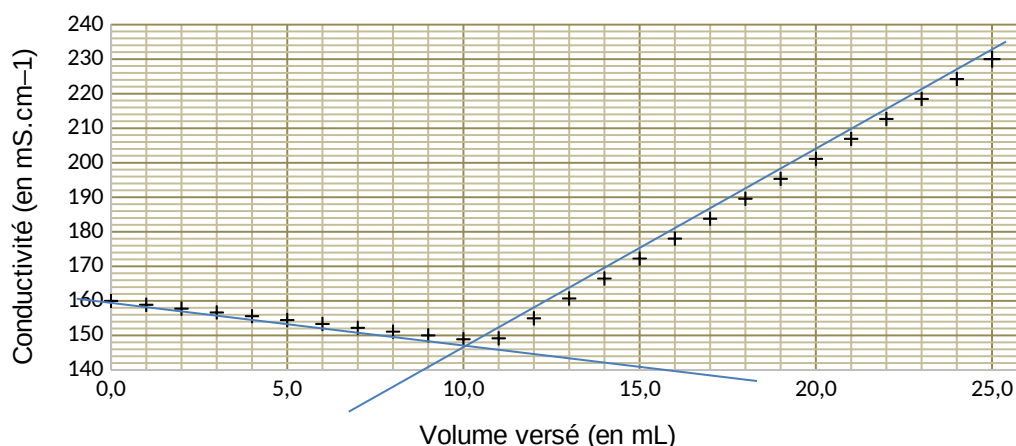


Figure 1. Conductivité de la solution en fonction du volume de solution de nitrate d'argent versé

2.1. Justifier qualitativement l'évolution de la pente de la courbe lors du titrage.

(0,75 pt) Avant l'équivalence, à chaque fois qu'un ion chlorure  $\text{Cl}^-$  est consommé, alors un ion  $\text{NO}_3^-$  est apporté.

La conductivité molaire ionique des ions  $\text{NO}_3^-$  est légèrement inférieure à celle des ions  $\text{Cl}^-$  ainsi la conductivité du milieu diminue lentement.

Au-delà de l'équivalence, les ions  $\text{Ag}^+$  et  $\text{NO}_3^-$  s'accumulent en solution et contribuent à l'augmentation de la conductivité.

2.2. Indiquer si un traitement de l'eau est nécessaire à l'issue du contrôle de la salinité.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.

(1 pt) À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques

$$n_{\text{Ag}^+ \text{ versée}} = n_{\text{Cl}^- \text{ initiale}}$$

Sur la figure 1, on détermine le volume à l'équivalence  $V_{\text{éq}}$  qui correspond à l'abscisse du point d'intersection des deux demi-droites modélisant l'évolution de la conductivité.

$$V_{\text{éq}} = 10,5 \text{ mL}$$

$$c_{\text{Ag}^+} \cdot V_{\text{éq}} = c_{\text{Cl}^-} \cdot V$$

$$C_{\text{cr}} = \frac{c_{\text{Ag}^+} \cdot V_{\text{eq}}}{V}$$

$$C_{\text{cr}} = \frac{5,00 \times 10^{-2} \times 10,5}{10,0} = 5,25 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ dans } 10,0 \text{ mL d'eau diluée de l'aquarium.}$$

L'eau de l'aquarium est 10 fois plus concentrée,  $C = 0,525 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On calcule la concentration en masse correspondante.

$$C_m = C \cdot M$$

$$C_m = 0,525 \times 35,5 = 18,6 \text{ g.L}^{-1}$$

Or pour l'aquarium récifal, il faut une concentration en masse qui doit être comprise entre 19,3 et 19,6  $\text{g.L}^{-1}$ . Ainsi il est nécessaire de procéder à un traitement de l'eau de l'aquarium.

### 3. Traitement des poissons contre les vers

L'aquarium récifal peut être infesté par différents types de vers qui parasitent les intestins, les branchies ou la peau des poissons. Pour assurer une élimination chimique de ces vers, les poissons doivent être momentanément placés dans un bassin de quarantaine dans lequel est ajouté un vermifuge.

Le praziquantel est une espèce chimique qui entre dans la composition d'un vermifuge utilisé en aquariophilie, vendu en animalerie en solution liquide, de concentration en masse de 10,0  $\text{g.L}^{-1}$ .

En 2010, un procédé de synthèse du praziquantel impliquant trois étapes a été proposé, ce qui le rend plus éco-responsable et moins onéreux. L'étape 1 conduisant à l'obtention de la molécule **A** n'est pas présentée ici.

**3.1.** L'étape 2, représentée ci-dessous, permet de transformer les réactifs **A** ( $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$ ), **B**, **C** et **D** ( $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ ) en produit **E** ( $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_2$ ) et produit **F**.

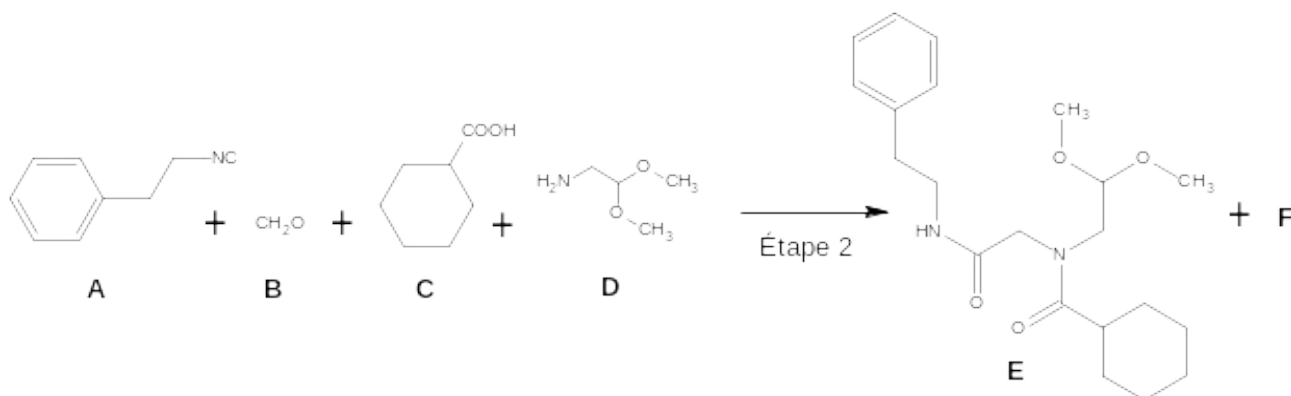
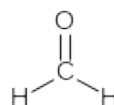


Figure 2. Équation de la réaction modélisant la transformation chimique de l'étape 2

La formule développée du réactif **B** est représentée ci-contre :



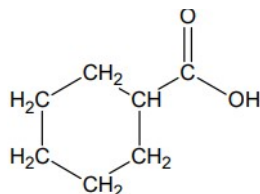
**3.1.1.** Justifier que la molécule **B** se nomme méthanal en nomenclature officielle.

(0,5 pt) On remarque le groupe caractéristique carbonyle  $\text{C}=\text{O}$ , donc **B** appartient à la famille des aldéhydes.

**B ne comporte qu'un seul atome de carbone, d'où le préfixe « méth ».**

**3.1.2. Donner la formule semi-développée, puis brute du réactif C.**

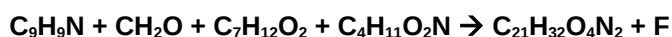
**(0,5 pt)**



**Formule brute : C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>**

**3.1.3. Déterminer le produit F formé à l'issue de l'étape 2 en s'appuyant sur les formules brutes des espèces chimiques mises en jeu.**

**(0,5 pt) On écrit l'équation avec des formules brutes, afin de trouver la formule brute de F.**



**Coté réactifs : 21 C, 34 H, 5 O, 2 N**

**La conservation des éléments, permet de trouver la formule de F : H<sub>2</sub>O. Il s'agit d'eau.**

La synthèse de 40,9 g de la molécule **E** nécessite 0,110 mol de chacun des réactifs **A**, **B**, **C** et **D**. La masse molaire moléculaire de **E** est  $M(\text{E}) = 376,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**3.1.4. Déterminer le rendement de l'étape 2.**

**(1 pt) Le rendement est défini par  $\eta = \frac{n_{E, \text{exp}}}{n_{E, \text{théo}}}$ .**

**Les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques, on obtient en théorie autant de E que l'on a introduit de chacun des réactifs.**

$$n_{E, \text{exp}} = \frac{m_{E, \text{exp}}}{M(\text{E})}$$

$$\eta = \frac{40,9}{376,5} = 0,110 = 0,988 = 98,8 \%$$

**3.2. L'étape 3 permettant de synthétiser le praziquantel nécessite l'utilisation de l'acide méthylsulfonique, noté AMS. Cette étape comporte quatre opérations décrites ci-dessous.**

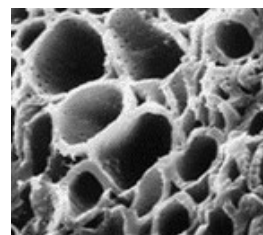
- 30,0 g de **E** sont ajoutés à 104,0 mL d'AMS puis l'ensemble est chauffé pendant 6 heures à 70°C. La solution obtenue est versée dans de l'eau glacée ajustée à un pH égal à 8 avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.
- La solution est extraite quatre fois avec de l'éther diéthylique.
- La phase organique est lavée par 100 mL d'une solution aqueuse salée saturée. La phase organique est ensuite séchée. Après évaporation de l'éther diéthylique, on obtient un solide jaune.
- Ce résidu est recristallisé dans un mélange équimolaire d'acétate d'éthyle et d'hexane. On obtient un solide blanc.

**3.2.1.** Associer à chacune des opérations **a.** et **c.** du protocole un ou plusieurs des mots suivants :  
**(0,5 pt) a dissolution et transformation chimique**  
**c séparation**

**3.2.2.** Nommer une méthode d'identification possible pour le solide obtenu.  
**(0,25 pt) De nombreuses méthodes d'identification sont possibles : par CCM, par étude du spectre IR ou du spectre UV-Visible, par mesure de masse volumique, par mesure de la température de fusion, etc.**

#### 4. Prévention des infections

Un aquariophile traite de manière préventive son aquarium contre les infections. Pour cela, il utilise une solution aqueuse antiseptique de bleu de méthylène. Le bleu de méthylène ( $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ) est un colorant faiblement biodégradable, de couleur bleue foncée. L'excès de bleu de méthylène est éliminé par des « filtres » à charbon actif.



Vue au microscope électronique des pores d'un grain de charbon actif

Le charbon actif est une poudre noire dont les pores, observables au microscope électronique, permettent notamment de fixer et retenir des molécules organiques. C'est le phénomène d'adsorption.

La capacité d'adsorption du charbon actif peut être évaluée à l'aide d'un dosage par étalonnage en suivant le protocole expérimental suivant :

- tracer la courbe d'étalonnage de l'absorbance, à  $\lambda = 650$  nm, pour des solutions étalon de bleu de méthylène ;
- mesurer l'absorbance d'un échantillon d'eau polluée en bleu de méthylène ;
- prélever un volume  $V$  de 50,0 mL d'eau polluée et y ajouter 100,0 mg de charbon actif ;
- agiter le mélange puis filtrer ;
- mesurer l'absorbance de la solution filtrée après traitement au charbon actif.

**4.1.** Justifier l'intérêt de l'étape de filtration.

**(0,5 pt) Le charbon actif se présente sous la forme d'une poudre noire qui pourrait absorber une partie de la lumière et donc fausser le dosage par mesure d'absorbance.**

*Pour les questions suivantes, le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.*

On applique le protocole précédent et on obtient les résultats suivants :

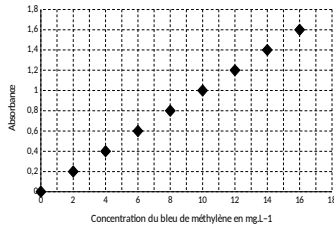


Figure 3. Absorbance en fonction de la concentration en bleu de méthylène, à  $\lambda = 650 \text{ nm}$

Les valeurs d'absorbance obtenues avant et après traitement de l'eau de l'aquarium pour éliminer l'excès de bleu de méthylène sont  $A_{\text{polluée}} = 1,5$  et  $A_{\text{traitée}} = 0,2$ .

**4.2.** Montrer que la masse  $m_a$  de colorant adsorbée par gramme de charbon actif est voisine de 7 mg.  
**(1 pt) Sur la figure 3, on trace la droite moyenne passant au plus près de tous les points.**

On lit la concentration avant traitement  $15 \text{ mg.L}^{-1}$  et après traitement  $2 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Pour  $100,0 \text{ mg} = 0,1000 \text{ g}$  de charbon actif, la concentration en masse a diminué de  $13 \text{ mg.L}^{-1}$ .

On cherche la masse de bleu de méthylène ainsi adsorbée.

$$m = c_m \cdot V$$

$$m = 13 \times 10^{-3} \times 50 \times 10^{-3} = 6,5 \times 10^{-4} \text{ g}$$

Pour un gramme de charbon actif, la masse adsorbée serait 10 fois plus grande, soit  $6,5 \times 10^{-3} \text{ g}$  ce qui correspond effectivement à environ 7 mg.

**4.3.** Sachant qu'un traitement préventif de l'aquarium, de volume  $V = 8\,000 \text{ L}$ , nécessite 1 à 2 mg de bleu de méthylène par litre d'eau, calculer la masse de charbon actif nécessaire afin de réaliser le traitement pour cet aquarium récifal. Commenter.

**(0,5 pt) Masse maximale de bleu de méthylène à éliminer  $m = 8000 \times 2 = 16\,000 \text{ mg} = 16 \text{ g}$**

**1 g de charbon actif permet d'éliminer 7 mg de bleu de méthylène.**

$m_c \text{ g ?}$  est nécessaire pour éliminer 16000 mg.

$$\text{Par proportionnalité } m_c = \frac{16000}{7} = 2,3 \times 10^3 \text{ g} = 2,3 \text{ kg.}$$

Cette masse semble assez élevée, mais on peut imaginer que le charbon soit stocké dans un filtre et cette masse correspond à un aquarium de gros volume.